

**Telomerization of tetrafluoroethylene**

Patent Number: ☐ US4346250  
Publication date: 1982-08-24  
Inventor(s): FUJII TUNEO; FUJITA YORIO; OHMORI AKIRA; SATOKAWA TAKAOMI  
Applicant(s):: DAIKIN IND LTD  
Requested Patent: ☐ JP54154707  
Application Number: US19800203453 19801103  
Priority Number(s): JP19780048045 19780421  
IPC Classification: C07C31/38  
EC Classification: C07C29/44, C07C29/62  
Equivalents: JP1438856C, JP62042893B

**Abstract**

Fluoroalkanols of the formula:  $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$  (I) are prepared by telomerization of tetrafluoroethylene with methanol in a batch system. The reaction is carried out while introducing tetrafluoroethylene continuously into the reaction system. The production of fluoroalkanols of the formula (I) wherein n is an integer of 5 or more is suppressed and the production of fluoroalkanols of the formula (I) wherein n is an integer of 4 or less is enhanced.

Data supplied from the esp@cenet database - I2

本件

⑨日本国特許庁(JP)  
⑩公開特許公報(A)

⑪特許出願公開  
昭54—154707

⑫Int. Cl.<sup>2</sup>

識別記号

⑬日本分類

庁内整理番号

⑭公開 昭和54年(1979)12月6日

C 07 C 31/34

16 B 44

7457—4H

発明の数 1

C 07 C 29/00

7457—4H

審査請求 有

(全 11 頁)

⑮テトラフルオロエチレンのテロメル化反応方法

⑯発明者 大森晃

高槻市成合471—10

同

藤田頼夫

摂津市東別府5—3—22

⑰特 願 昭53—48045

⑱出 願 昭53(1978)4月21日

⑲出 願 人 ダイキン工業株式会社

⑳発 明 者 里川孝臣

大阪市北区梅田一丁目12番39号

高槻市南平台2丁目8番2号

新阪急ビル

同 藤井恒男

㉑代 理 人 弁理士 青山葆

外1名

吹田市青山台1—3

## 明 細 書

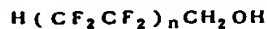
## 1. 発明の名称

テトラフルオロエチレンのテロメル化反応方法

## 2. 特許請求の範囲

1. テトラフルオロエチレンとメタノールのパツ

チ式テロメル化反応によつて一般式



で示されるフルオロアルカノールを製造するにあたり、反応系内にテトラフルオロエチレンを連続的に導入することにより、前記一般式において  $n \geq 5$  の生成物の生成を抑制し、 $n \leq 4$  の生成物を主としたテロマー混合物を得ることを特徴とする、テトラフルオロエチレンのテロメル化反応方法。

2. 反応をテトラフルオロエチレンとメタノールの分圧比 80/1～1/5 ならびに第1図中 A B C D E で囲まれた範囲内の全反応圧力および温度条件下で行なう前記第1項記載の方法。

3. 反応を反応系全圧力 1～10 kg/cm<sup>2</sup> ゲージ ならびに温度 40～150℃ の条件下で行う前記第2項記載の方法。

4. 反応系に受酸剤を存在せしめる前記第1項ないし第8項のいずれかに記載の方法。

5. 反応系に対する受酸剤の添加量が使用するメタノール1モルに対し  $4 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-8}$  モルの範囲である前記第4項記載の方法。

6. 受酸剤が a) アルカリ金属、アルカリ土類金属および亜鉛の酸化物、水酸化物および炭酸塩、b) アルカリ金属アルコフラートならびに c) 水酸化アンモニウムおよび炭酸アンモニウムからなる群から選ばれた化合物である前記第4項または第5項記載の方法。

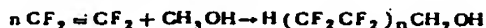
## 3. 発明の詳細な説明

本発明はテトラフルオロエチレンのテロメル化反応方法、特にテトラフルオロエチレンとメタノールのテロメル化反応により比較的低温高圧度のフルオロアルカノールを製造する方法に関する。

テトラフルオロエチレン(以下「TFE」と略記する。)とアルカノールのパツチ式テロメル化反応によつてフルオロアルカノールを製造する方法として、従来、米国特許第 2,559,628 号明

細書、同第2,559,629号明細書、同第2,562,547号明細書等に記載の方法が知られている。

上記米国特許第2,559,628号明細書によれば、メタノール150部と1-ブチルオクチルパーオキサイド2部を高圧反応釜に入れ、更にTFE 110部を加えた後、170°C、圧力90気圧で10時間攪拌すると、式：



のように反応が進行して、種々の重合度を持つフルオロアルコールの混合物が得られる。この場合、 $n$ 数は最高12であるとされている。

TFEとメタノールから得られる種々の重合度のテロマーの中、工業的に利用されているものは現在のところ上記一般式において $n \leq 4$ のテロマーであつて、 $n \geq 5$ のテロマーは実用化されていない。例えば、 $n=4$ のテロマーは酸化して対応する酸に変じ、界面活性剤として利用されている。また、 $n \leq 8$ のテロマーは単独または水と混合して熱媒として用いられる他に、医薬、農薬、染料、写真発色材料、界面活性剤などの合成中間体

として、更に例えばポリフオスファゼンなどのポリマーの改質剤や添加剤として利用されている。

最近、TFEとメタノールから生成するテロマーの中、特に $n \leq 8$ の比較的分子量テロマーの需要が増加しているが、前記米国特許明細書に記載された方法でTFEとメタノールのテロメル化反応を行つた場合、一般に生成するテロマーの分子量分布が広いため、所望の低分子量テロマーに加え、工業的に無価値な $n \geq 5$ の高分子量テロマーが必然的に副生し、工業的に不利を免れない。

本発明者らは、従来のTFEとメタノールのバッチ法によるテロメル化反応を種々検討した結果、オートクレーブ内に最初に仕込むTFEとメタノールのモル比を小さくし、且つ反応温度を高くすることにより、ある程度まで生成テロマーの平均分子量を低下させ得ることを見出した。しかしながら、この場合でもなお可成りの量の $n \geq 5$ のテロマーの生成を免れない。しかも、高分子量テロマーの生成を抑制するためにTFEとメタノールのモル比を更に小さくすると、1バッチ当りのテ

ロマー得量が低下するため工業的に著しく不利となる。

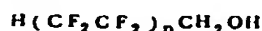
W.T. Lin et al.: Ko Fen Tsu Tung Hsueh (高分子通訳), 6, 868~869 (1964) には、TFEとメタノールのバッチ法によるテロメル化反応において、酸化バリウムまたは酸化マグネシウムを存在させると、反応速度とテロマーの全収量を増大させるとともに、生成するテロマーの平均分子量を低下させる効果があることが記載されている。しかし、この方法によつてもなお $n \geq 4$ のテロマーが全テロマー中約20~80%の割合で生成することを免れ得ないのであつて、これは分子量分布の存在を考えれば、不要な $n \geq 5$ 生成物をかなりの割合で含んでいることを意味する。すなわち、このような添加物の使用によつても従来のバッチ法を用いる限り $n \geq 5$ 成分の生成を抑えることは極めて困難である。

一方、特公昭42-20782号明細書には、TFEとメタノールとのテロメル化反応において、バッチ法の代りに、TFEとメタノールとを一定

割合で細長い反応塔の一端に連続的に導入し、同時に他端から反応生成物を連続的に取り出す製造方法が記載されている。しかし、ここに記載された実施例によると、得られるテロマー濃度が10%程度と低く、加えて生成テロマーの平均重合度が $n=3.2$ と、きわめて高くなり、 $n \leq 4$ 成分の生成量も極めて少ない。

本発明者らは更に研究を進めた結果、TFEとメタノールを反応系内に最初から仕込むバッチ法あるいはTFEとメタノールとを同時にかつ連続的に仕込む連続法の代りに、重合開始剤を含むメタノール中にTFEを逐次導入することにより、 $n \geq 5$ の実質的に無価値なテロマーの生成を抑制し、 $n \leq 4$ の有用なテロマーを有利に得る方法を見出した。

すなわち、本発明は、テトラフルオロエチレンとメタノールのバッチ式によるテロメル化反応によつて一般式



で示されるフルオロアルコールを製造するにあ

たり、反応系内にテトラフルオロエチレンを連続的に導入することにより、前記一般式において  $n \geq 5$  の生成物の生成を抑制し、 $n \leq 4$  の生成物を主としたクロマー混合物を得ることを特徴とする、テトラフルオロエチレンのテロメル化反応方法を要旨とするものであり、特に重合開始剤を含むメタノール中に  $25 \sim 150^\circ\text{C}$  の温度で TFE とメタノールの分圧の比が  $80/1 \sim 1/5$  であり且つ反応系の全圧力が  $1 \sim 12 \text{ kg/cm}^2$  ゲージ（以下圧力は全てゲージ圧である。）、とくに第1図中 A B C D E で囲まれた全圧力および温度条件となるように TFE を逐次導入して TFE とメタノールのテロメル化反応を行うことにより、所期の目的を好適に達成するものである。

本発明の利点は、従来のパツチ法と比較して、第一に反応を円滑且つ安全に行えることにある。すなわち、従来のパツチ法では反応すべき TFE の全量を最初から反応器中に添加し、更に反応を  $100 \sim 250^\circ\text{C}$  の温度で行うため、反応圧力は数十  $\sim 100 \text{ kg/cm}^2$  にも達する。更に反応熱によ

つて温度が上昇してテロメル化反応が加速されるため、往々にして反応が暴走し、爆発することもある。これに対し、本発明の方法では、低圧でしかも TFE を逐次添加するため、反応容器の耐圧力もパツチ法のそれに較べて低いものを使用することが出来、反応速度の調節も容易で安全に操業しうる。第二の利点は、生成するクロマーの平均分子量を  $140 \sim 800$  の範囲で、自由且つ容易に調節することができ、更に工業的に無価値な  $n \geq 5$  のクロマーの生成を極めて低く押えることができることである。

本発明方法を実施するには、通常、攪拌機付きオートクレーブに所定量のメタノールと重合開始剤を入れ、容器内の空気を真空ポンプで排除してから所定の温度に加熱し、TFE を所定の圧力になるように逐次導入することによつて、円滑且つ危険なくテロメル化反応を行うことができる。

重合開始剤としてはラジカル発生剤であつて TFE に対しテロゲンの作用しないものなら何でもよいが、普通、アゾビスイソブチロニトリルの

ようなアゾ化合物あるいはジ-イ-プロピルオキシジカーボネート、ジ-イ-ブチルパーオキシドのような過酸化物が好適であり、テロメル化反応温度に応じて適宜に選択、使用する。

本発明方法を効果的に実施するためには、反応温度と圧力の条件が添付図面の第1図の A B C D E 線内にあることが望ましい。特に  $140 \sim 300$  の間で任意の平均分子量のクロマーを得るためには、A F G H で囲まれた範囲内にあるのが好ましい。

本発明の一例として、TFE とメタノールのテロメル化反応を前記第1図の A F G H の範囲内の温度と圧力の条件で行い、その結果生成したクロマー混合物の組成を第1表に示す。

第1表

反応条件	生成クロマー H (CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> OH (重量%)									
	n=1	n=2	n=3	n=4	n $\leq$ 4 合計	n=5	n=6	n=7	n=8	n $\geq$ 5 合計
50	52.0	38.2	8.5	1.1	98.8	0.2	-	-	-	0.2
	37.0	41.6	16.0	4.3	98.9	1.0	0.1	-	-	1.1
	25.1	41.7	22.3	8.0	97.1	2.4	0.5	-	-	2.9
	21.5	38.2	23.6	10.5	93.8	4.1	1.3	0.5	0.3	6.2
80	59.0	33.5	6.5	0.8	98.8	0.2	-	-	-	0.2
	43.8	41.8	12.6	2.4	99.6	0.4	-	-	-	0.4
	33.9	41.7	17.7	5.2	98.5	1.3	0.2	-	-	1.5
100	88.8	10.9	0.7	0.1	100.0	-	-	-	-	0
	74.5	22.9	2.4	0.2	100.0	-	-	-	-	0
	59.3	33.0	6.5	0.8	99.6	0.4	-	-	-	0.4

第1表から明らかなように、本発明の反応条件でTFEとメタノールのテロメル化反応を行った場合、有用な $n \leq 4$ のテロマーの生成率は実に90%以上であり、同時に無価値な $n \geq 5$ の高分子量テロマーの生成率は数%以下に抑えることができる。すなわち、後に比較例として示す従来のパッチ法で多量の $n \geq 5$ のテロマーが生成するのに比べて、本発明方法が工業的に極めて有利であることが理解されよう。

上記の如く、本発明方法によつてTFEとメタノールから有用なテロマーを選択的に得ることができるようになったが、該方法においてテロマー収率を上げるため反応時間を延長すると反応時間の経過と共に反応速度が逐次低下して行く。この場合、重合開始剤は温度-時間の関係から尚反応系内に充分な量が残存していると考えられるにも拘らず、反応速度が逐次低下することについてその原因を検討したところ、理由は明らかではないが反応の進行につれ系内のpHが逐次低下することおよびこのpHの低下につれて反応速度も低下

することが判つた。すなわち、反応初期におけるpHは6程度であるが、反応の進行につれて逐次低下し、8程度まで低下すると、反応速度にも明らかな低下が認められる。この場合、反応系内に例えば水酸化ナトリウムや水酸化カリウムのメタノール溶液を添加し中性にすると再び反応速度は初期速度に近い値となり、再び反応を継続できることが判つた。それ故、本発明の方法に従つてTFEとメタノールのテロメル化反応により有用なテロマーを得る場合、反応の進行につれて反応系内に生成蓄積する酸性物質を除くため、反応系内に受酸剤を存在せしめるのが望ましい。

受酸剤としては、TFEのテロメル化反応を阻害せず酸を除きうる物質であれば何でもよいが、特にアルカリ金属（例えばナトリウム、カリウム）、アルカリ土類金属（例えばマグネシウム、カルシウム、バリウム）および亜鉛の酸化物、水酸化物および炭酸塩ならびに水酸化アンモニウムおよび炭酸アンモニウムのような無機化合物およびアルカリ金属などとメタノールあるいは $H(CF_2$

$CF_2)_nCH_2OH$ のアルコラートが好適である。酢酸ナトリウムのような有機弱酸塩も本発明の受酸剤としての効果を有するが、酢酸などはそれ自身がTFEの重合におけるテロゲンとなり得るので、生成テロマーを不純化する恐れがあり、同様な意味でアルカリ金属のメタノールあるいは $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ 以外のアルコラートもそのアルコラートがTFEのテロゲンとなるので生成テロマー中に微量の不純物を混入させる恐れがある。従つて、それらの混入が特に問題にならない場合は本発明における受酸剤として使用されてよい。

これらの受酸剤は、TFEとメタノールのテロメル化反応において、反応開始後反応速度が低下し始めた時点で、メタノールあるいは $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$  ( $n = 1 \sim 4$ )のような反応原料あるいは生成物に溶解あるいは懸濁して反応系に添加してもよいし、また反応前にメタノール中に添加しておいてもよいが、操作上は反応開始前に添加しておくのが便利である。受酸剤を反応前に添加した場合、一般に初期テロメル化反応速度には特に

目立つた影響は認められないが、添加しない場合に較べると著しく長時間にわたつて反応を継続させることができ、テロマーの収率を実質的に向上せしめることとなる。

通常、メタノール可溶の受酸剤はメタノールに溶解して使用し、メタノール不溶の受酸剤はメタノールに分散させて使用する。この場合受酸剤は粉末あるいは顆粒のいずれでもよいが、できるだけ粒度の小さい比表面積の大きいものを用いるのがよい。

受酸剤の添加量はメタノール1モルに対し $4 \times 10^{-5} \sim 4 \times 10^{-8}$ モル程度の割合で使用されてよいが、 $2 \times 10^{-4} \sim 2 \times 10^{-8}$ モルの範囲が望ましい。

本発明において、反応系内に受酸剤を添加することにより、添加しない場合に較べ、反応時間を延長し、テロマーの得量を増大させることになるが、一般にテロマーの得量が増大するに従つて、生成テロマーの平均分子量はやや増大する傾向が認められる。



$n=2$ 、88.2%； $n=3$ 、23.6%； $n=4$ 、10.5%； $n=5$ 、4.1%； $n=6$ 、1.8%； $n=7$ 、0.5%； $n=8$ 、0.8%。

平均分子量は276.9であり、比較例に比して $n \geq 5$ のテロマーの生成量が著しく少いことが判つた。

#### 実施例 2～8

実施例 1 と同様な方法で重合開始剤、反応温度および反応圧力を変えてTFEとメタノールのテロメル化反応を行つた結果、第8表のような結果が得られた。

第8表

		実施例 2	実施例 8
開始剤		1-ブチルパーオキシ- 1-ブチレート(5g)	ジ-1-ブチルパーオキ サイド(20g)
反応温度 (°C)		80	110
反応圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )		8	6
反応時間 (分)		48	118
テロマー得量 (g)		128	185
テロマー組成 (重量%)	$n=1$	83.9	73.5
	$n=2$	41.7	24.0
	$n=3$	17.7	2.8
	$n=4$	5.2	0.2
	$n=5$	1.8	—
	$n=6$	0.2	—
平均分子量		280.6	161.0

この表から明らかなように実施例 2 においては有用な $n \leq 4$ テロマーの生成量は全生成物中98.5%であり、実施例 8 では $n \geq 5$ のテロマーは生成しない。

#### 実施例 4

実施例 1 と同一のオートクレーブにメタノール800gとジ-1-ブチルパーオキサイド20gを加え、蓋を閉じてからオートクレーブを減圧にし、メタノールを沸騰させた後、TFEを常圧迄送し、直ちに加熱し、125°Cに昇温する。TFEを8 kg/cm<sup>2</sup>に加圧して反応を開始し、圧力が7 kg/cm<sup>2</sup>に下ると直ちにTFEを導入して8 kg/cm<sup>2</sup>まで加圧し、このサイクルを繰り返す。従つて、1サイクル毎に等量のTFEが導入され、これと同時に同じ量のテロマーが生成する。反応開始後10サイクルごとの反応時間は第4表の通りであつた。

第4表

反応サイクル	10	20	30	40	50	60	70
反応時間	16'50"	38'45"	51'10"	71'5"	94'55"	128'	180'50"

70サイクル反応後、オートクレーブを室温まで冷却してからTFEを放出し、反応生成物を回収する。反応生成物のpHは2.5であつた。生成物を蒸留し、メタノールを除去し、テロマー混合物215gを得た。

上記テロマー混合物をガスクロマトグラムで分析した結果、 $H(CF_2CF_2)_nCH_2OH$ の組成は次のとおりであつた： $n=1$ 、82.5% (重量)； $n=2$ 、15.2%； $n=3$ 、1.5%； $n=4$ 、こゝろ。

$n \geq 5$ のテロマーの存在は認められず、平均分子量は150.5であつた。

#### 実施例 5～8

実施例 4 と同一条件で、たゞし受酸剤として、ZnO、CaOまたは $(NH_4)_2CO_3$ をあらかじめメタノールに添加してTFEのテロメル化反応を行つた。それぞれの反応における反応条件と結果を、受酸剤を添加しない実施例 4 の場合と共に、それぞれ第2図および第5表に示す。

第2図から判るように、種々の受酸剤を添加しても添加しない場合と初期速度は変らない。しかし何れの場合も受酸剤を添加しない場合より時間の経過に伴う反応速度の低下が抑制され、平均反応速度や収率を向上できることが判る。また、CaOの場合、その添加量を増せば反応速度低下の

抑制効果が大きく、反応時間の延長によつてテロマー収量を増大することができる。

なお、次表のいずれの場合も  $n \geq 5$  成分の生成は認められなかつた。

第 5 表

実施例	受 酸 剤	反応時間	反応サイクル	平均反応時間 サイクル/分	反応後 反応系内 の pH	テロマー 得量(%)	平均 分子重
4	な し	180 <sup>分</sup> 50 <sup>秒</sup>	70	0.89	2.5	215	151
5	(NH <sub>4</sub> ) <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> ・H <sub>2</sub> O (1.14g:1/100モル)	182 <sup>分</sup> 30 <sup>秒</sup>	80	0.60	3.5	242	150
6	ZnO(0.81g:1/100モル)	178 <sup>分</sup> 30 <sup>秒</sup>	95	0.53	3	296	152
7	CaO(0.56g:1/100モル)	179 <sup>分</sup>	105	0.59	3	816	151
8	CaO(1.12g:2/100モル)	294 <sup>分</sup> 55 <sup>秒</sup>	170	0.58	3	494	158

実施例 9～11 および対照例 1～4

実施例 4 と同一条件で、たゞし種々の化合物  
1/100 モルをあらかじめメタノールに添加して T  
F E のテロメル化反応を行つた。この場合の反応  
サイクルと反応時間を受酸剤を添加しない実施例  
4 および対照例と共に第 6 表に示す。

第 6 表

	受酸剤の 種類と量 (g)	各サイクルの反応時間							
		10	20	30	40	50	60	70	80
実施例 4	な し	16 <sup>分</sup> 50 <sup>秒</sup>	33 <sup>分</sup> 45 <sup>秒</sup>	51 <sup>分</sup> 10 <sup>秒</sup>	71 <sup>分</sup> 5 <sup>秒</sup>	94 <sup>分</sup> 55 <sup>秒</sup>	128 <sup>分</sup>	180 <sup>分</sup> 50 <sup>秒</sup>	—
9	MgO 0.4	12 <sup>分</sup> 7 <sup>秒</sup>	25 <sup>分</sup>	35 <sup>分</sup> 55 <sup>秒</sup>	48 <sup>分</sup> 40 <sup>秒</sup>	67 <sup>分</sup> 15 <sup>秒</sup>	90 <sup>分</sup>	114 <sup>分</sup> 30 <sup>秒</sup>	138 <sup>分</sup> 30 <sup>秒</sup>
10	BaCO <sub>3</sub> 1.97	15 <sup>分</sup> 45 <sup>秒</sup>	32 <sup>分</sup> 25 <sup>秒</sup>	48 <sup>分</sup>	65 <sup>分</sup> 40 <sup>秒</sup>	81 <sup>分</sup> 49 <sup>秒</sup>	100 <sup>分</sup> 40 <sup>秒</sup>	120 <sup>分</sup>	139 <sup>分</sup> 27 <sup>秒</sup>
11	CH <sub>3</sub> COONa 0.86	12 <sup>分</sup>	27 <sup>分</sup> 5 <sup>秒</sup>	44 <sup>分</sup> 40 <sup>秒</sup>	64 <sup>分</sup> 25 <sup>秒</sup>	88 <sup>分</sup>	118 <sup>分</sup> 40 <sup>秒</sup>	142 <sup>分</sup> 45 <sup>秒</sup>	178 <sup>分</sup>
対照例 1	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.1	15 <sup>分</sup> 35 <sup>秒</sup>	38 <sup>分</sup>	51 <sup>分</sup> 55 <sup>秒</sup>	76 <sup>分</sup> 12 <sup>秒</sup>	111 <sup>分</sup> 10 <sup>秒</sup>	168 <sup>分</sup>	—	—
2	SiO <sub>2</sub> 0.6	17 <sup>分</sup>	35 <sup>分</sup> 5 <sup>秒</sup>	78 <sup>分</sup> 40 <sup>秒</sup>	108 <sup>分</sup> 28 <sup>秒</sup>	139 <sup>分</sup> 18 <sup>秒</sup>	164 <sup>分</sup> 15 <sup>秒</sup>	—	—
3	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub> 1.6	16 <sup>分</sup> 40 <sup>秒</sup>	20 <sup>分</sup> 50 <sup>秒</sup>	56 <sup>分</sup>	83 <sup>分</sup> 30 <sup>秒</sup>	126 <sup>分</sup> 49 <sup>秒</sup>	175 <sup>分</sup>	—	—
4	CuO 0.8	5 サイクルで反応停止							



この表から実施例の  $MgO$ 、 $CaCO_3$ 、 $BaCO_3$ 、 $CH_3COONa$ などを反応系内に添加した場合は無添加の場合に比べ反応持続時間が延長されているが、対照例の  $Al_2O_3$ 、 $SiO_2$ 、 $Fe_2O_3$ 、 $CuO$ などは全く効果がないか逆に反応を妨害する性質を示すことが判る。

#### 実施例 12～14

内容積 2000 ml の攪拌機付きステンレススチール製オートクレーブにメタノール 800 g、ジブチルパーオキサイド 20 g およびいろいろの量の受酸剤を入れて蓋を閉じ、オートクレーブを減圧にしてメタノールを沸騰させた後、TFE を常圧になる迄送入する。直ちにオートクレーブを加熱し、125℃に達したらTFEを  $8 \text{ kg/cm}^2$  に加圧して反応を開始し、圧力が  $7 \text{ kg/cm}^2$  になるとTFEの導入により直ちに  $8 \text{ kg/cm}^2$  に加圧し、このサイクルを繰返す。反応開始後10サイクル毎の反応時間は第7表の通りであつた。

第7表

	受酸剤	各サイクルの反応時間								最終	
		10	20	30	40	50	60	190	200	pH	
実施例 12	なし	15分	30分42秒	49分55秒	78分20秒	102分55秒	142分20秒	—		2	
13	CaCO <sub>3</sub> 1g	13分36秒	27分30秒	40分45秒	54分55秒	67分38秒	81分44秒	34分10秒	39分55秒	3	
14	CaO 1.12g	18分55秒	36分45秒	51分19秒	66分	80分33秒	94分50秒	365分	—	3	

この表から判るように受酸剤を添加しない場合は40サイクル付近でテロメル化反応速度が著しく遅くなるのに対し、 $CaCO_3$ や $CaO$ を受酸剤として添加した場合は速度低下が抑制され、反応時間を著しく延長することができる。

#### 実施例 15～18

内容積 1850 ml の攪拌機付き耐圧ガラス製オートクレーブにメタノール 800 g (25モル) とジブチルパーオキサイド 20 g を入れ、更に種々の量の  $CaCO_3$  を加えた後、蓋を閉じ、オートクレーブ内を減圧にしてメタノールを沸騰させてから、TFE を常圧になるまで送入する。オートクレーブを加熱し、125℃に達したら、TFE を  $8 \text{ kg/cm}^2$  に加圧して反応を開始する。圧力が  $7 \text{ kg/cm}^2$  になると直ちにTFEを  $8 \text{ kg/cm}^2$  まで加圧し、このサイクルを繰返す。それぞれの反応条件と結果を第8図および第8表に示す。

第8表

実施例	受酸剤	反応時間	反応 サイクル	反応後 pH	テロマー 得量(g)
15	なし	179分29秒	86	2.5	219
16	$CaCO_3$ 0.5g (5/1000モル)	240分	110	3	284
17	$CaCO_3$ 1g (1/100モル)	361分40秒	186	3	475
18	$CaCO_3$ 2g (2/100モル)	555分12秒	200	3	508

第8図および表から判るように、 $CaCO_3$  0.5 g (メタノール1モルに対し  $2 \times 10^{-4}$  モル) の添加で反応速度の低下を抑制する効果が現われており、更に1g (メタノール1モルに対し  $4 \times 10^{-4}$  モル) および2g (メタノール1モルに対し  $8 \times 10^{-4}$  モル) の添加ではより顕著に効果が現われている。

#### 実施例 19～20

実施例4と同様にTFEとメタノールのテロメル化反応を行い、反応開始後、80.サイクル目にKOHを0.56gまたは $CH_3ONa$  0.54gを

含むメタノール溶液 10 ml (KOH または  $\text{CH}_3\text{ONa}$  としてそれぞれ 1/100 モル) をオートクレーブ内に圧入して、更に反応を継続した。10 サイクル毎の反応時間は第 9 表の通りであつた。

第 9 表

反応サイクル	10	20	30	40	50	60	70
	反応時間	反応時間	反応時間	反応時間	反応時間	反応時間	反応時間
実施例 19	16分05秒	32分10秒	51分00秒	66分43秒	82分17秒	99分21秒	118分30秒
実施例 20	17分10秒	34分25秒	52分50秒	67分40秒	82分35秒	98分32秒	115分02秒

この表から KOH または  $\text{CH}_3\text{ONa}$  を添加すると低下した反応速度が復活することが判る。

#### 実施例 21

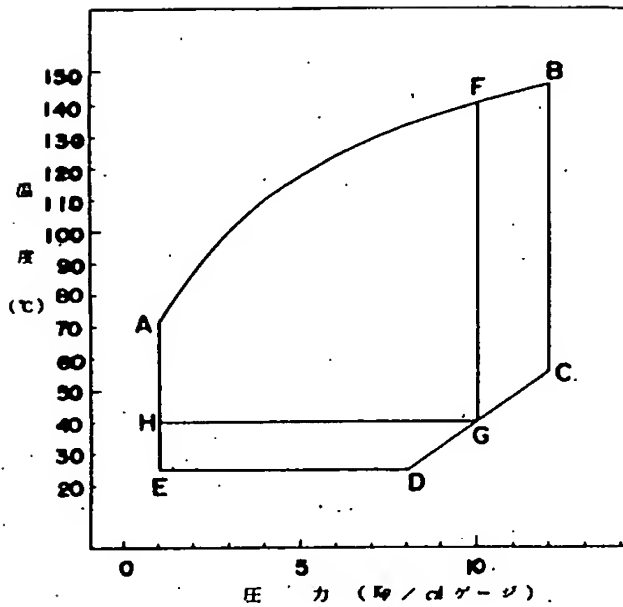
40 L の攪拌機付きステンレススチール製オートクレーブにメタノール 15.2 kg (475 モル) 、ニブチルパーオキサイド 500 g および  $\text{CaCO}_3$  70 g (0.7 モル) を加える。オートクレーブを閉じ、攪拌しながら内部を減圧にし、メタノールを沸騰させて空気を除去する。TFE を常圧になるまで加えた後、加熱を開始し、122.5℃に達すると直ちに TFE を 7.5 kg/cm<sup>2</sup> の圧力になるように加えて反応を開始させ、逐次 TFE を添加してこの圧力を保持する。6 時間反応後、オートクレーブを室温まで冷却し、TFE を放出し、反応生成物を取り出す。反応生成物から精留によつてメタノールを除去した結果テロマー混合物 14 kg が得られた。このテロマー混合物は、分析の結果、 $\text{H}(\text{CF}_2\text{CF}_2)_n\text{CH}_2\text{OH}$  ( $n=1$ 、80.1% ;  $n=2$ 、18.1% ;  $n=3$ 、1.6% ;  $n=4$ 、0.2%) で、 $n \geq 5$  のテロマーは検出されなかつた。

#### 4. 図面の簡単な説明

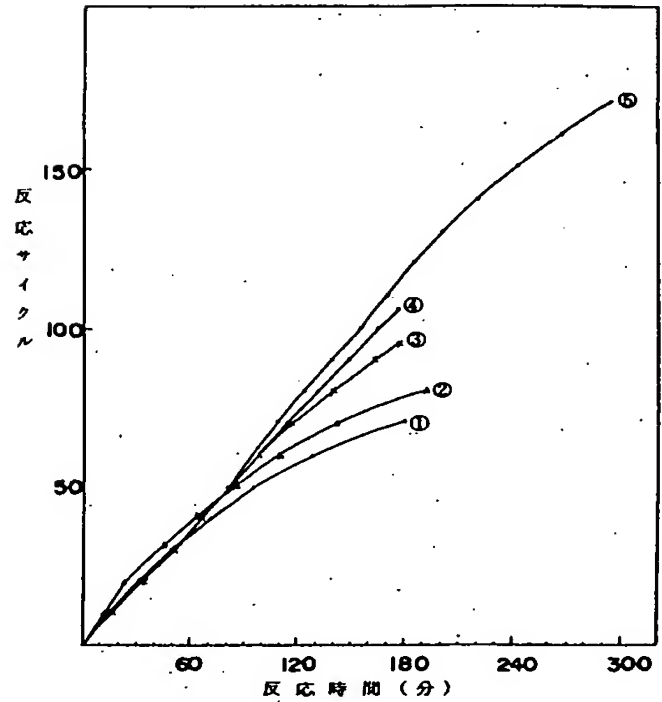
第 1 図は本発明方法実施に際して採用されるべき好ましい反応温度と圧力の範囲を示すグラフ、第 2 図は本発明方法における受酸剤の使用効果を示すグラフ(ただし、①は実施例 4、②は実施例 5、③は実施例 6、④は実施例 7、⑤は実施例 8 の場合を示す。)、第 3 図は本発明方法における受酸剤 ( $\text{CaCO}_3$ ) の使用量と使用効果の関係を示すグラフである(ただし、①は実施例 15、②は実施例 16、③は実施例 17、④は実施例 18 の場合を示す。)

特許出願人 ダイキン工業株式会社  
代理人 弁理士 青山 稔 (ほか 1 名)

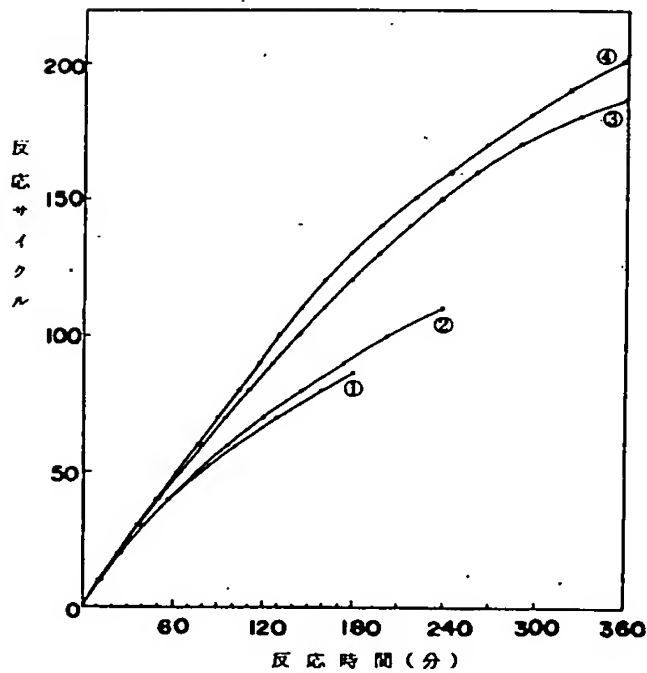
第 1 図



第 2 図



第 3 図



## 手続補正書 (自発)

昭和 54 年 7 月 8 日

特許庁長官 殿

### 1. 事件の表示

昭和 58 年特許願第 048045 号

### 2. 発明の名称

テトラフルオロエチレンのテロメル化反応方法 カハシノウホウ

### 3. 補正をする者

事件との関係 特許出願人

住所 大阪府大阪市北区高田1丁目12番39号 新阪ビル

名称 (285) ダイキン工業株式会社

代表者 山田 稔

### 4. 代理人

住所 大阪府大阪市東区本町2-10 本町ビル内

氏名 弁理士 (6214) 青山 保 ほか 1 名

### 5. 補正命令の日付 (自発)

### 6. 補正の対象

明細書の発明の詳細な説明の欄、

図面 (第 2 図)

7. 補正の内容

明細書および図面中、次の箇所を訂正します。

I. 明細書の発明の詳細な説明の欄

(1) 6頁7行および8行の間に次の文章を挿入。

「また、米国特許第3,022,356号明細書には、同様にメタノールとTFEの連続仕込、連続取出しによるテロメル化反応方法が記載されているが、この反応は約4.4 kg/cm<sup>2</sup>ゲージという高圧下で行われ、その結果、生成テロマー中にn≥5成分が約25%と高い割合で含まれている。」

(2) 10頁

第1表を別紙の通り訂正。

II. 図面

第2図を別紙の通り訂正。

以 上

第 1 表

反応条件	生成テロマー H(CF <sub>2</sub> CF <sub>2</sub> ) <sub>n</sub> CH <sub>2</sub> OH (重量%)										平均 分子 量
	n=1	n=2	n=3	n=4	n≤4 合計	n=5	n=6	n=7	n=8	n≥5 合計	
温度 (°C)	80	4	24.1	41.2	22.4	8.6	96.3	3.0	0.6	0.1	3.7
圧力 (kg/cm <sup>2</sup> )	4	2	52.0	38.2	8.5	11	99.8	0.2	—	—	259.4
	50	4	37.0	41.6	16.0	4.8	98.9	1.0	0.1	—	188.7
		6	25.1	41.7	22.3	8.0	97.1	2.4	0.5	—	223.0
		8	21.5	38.2	23.6	10.5	93.8	4.1	1.3	—	254.1
	80	4	59.0	33.5	6.5	0.8	99.8	0.2	—	—	276.9
		6	43.8	41.3	12.6	2.4	99.6	0.4	—	—	181.5
		8	33.9	41.7	17.7	5.2	98.5	1.3	0.2	—	267.3
		11	21.1	38.0	23.8	10.9	93.8	4.8	1.2	0.2	280.6
	110	4	88.3	10.9	0.7	0.1	100	—	—	—	276.5
		6	74.5	22.9	2.4	0.2	100	—	—	—	144.6
		8	59.8	33.0	6.5	0.8	99.6	—	—	—	160.0
											182.0

第 2 図

